

# 基于熔融玻璃的预沉积法生长毫米级单晶 $\text{MoS}_2$ 及 $\text{WS}_2$ - $\text{MoS}_2$ 异质结\*

费翔<sup>1)</sup>, 张秀梅<sup>2)</sup>, 付泉桂<sup>1)</sup>, 蔡正阳<sup>1)</sup>, 南海燕<sup>1)</sup>, 顾晓峰<sup>1)</sup>, 肖少庆<sup>1)†</sup>

1) (江南大学电子工程系, 物联网技术应用教育部工程研究中心, 无锡 214122)

2) (江南大学理学院, 光电信息科学与工程系, 无锡 214122)

## 摘 要

二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 作为一种具有优异光电性能和奇特物理性质的二维材料在电子器件领域具有巨大的应用潜力。高效可控生长出大尺寸单晶  $\text{MoS}_2$  是该材料进入产业应用所必须克服的重大难关, 而化学气相沉积 (CVD) 技术被认为是工业化生产二维材料的最有效手段。本文介绍了一种利用磁控溅射预沉积钼源至熔融玻璃上通过快速升温的化学气相沉积技术生长出了尺寸达 1mm 的单晶  $\text{MoS}_2$  的方法, 并通过引入三氧化钨粉末 ( $\text{WO}_3$ ) 生长出了二硫化钼与二硫化钨的横向异质结 ( $\text{WS}_2$ - $\text{MoS}_2$ )。拉曼和荧光光谱仪 (Raman) 测试表明所生长的样品具有较好的质量。利用转移电极技术制备出了背栅器件样品并对其进行了电学测试, 在室温常压下开关比可达  $10^5$ , 迁移率可达  $4.53 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。这种低成本高质量的大尺寸材料生长方法为二维材料电子器件的大规模应用提供了出路。

**关键词:** 二硫化钼, 熔融玻璃, 化学气相沉积, 异质结

**PACS:** 81.07. -b, 68.55.A-, 81.10.-h, 81.15.Gh

**基金:** 国家自然科学基金项目 (批准号: 62074070, 62104084 和 11704159)、江苏省自然科学基金项目 (批准号: BK20170167) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (批准号: JUSRP221015) 资助的课题。

† 通讯作者. E-mail: xiaosq@jiangnan.edu.cn

## 1 引言

近年来, 二维过渡金属硫族化合物 (TMDCs) 由于其优异的光电特性和奇特的物理性质受到了研究者的热烈追捧。<sup>[1-4]</sup> 传统二维材料石墨烯的半金属特性限制了其作为电子器件的应用, 而 TMDCs 家族成员大多数具有稳定的半导体相,<sup>[5, 6]</sup> 因此在电子器件领域具有巨大的应用前景。除此之外, 由于 TMDCs 相较于传统柔性电子材料具有更大的应变极限以及更高的电荷迁移率, 所以在柔性电子领域也具有较大的应用前景。<sup>[7-11]</sup> 具有原子级厚度、低介电常数、大电子有效质量以及大带隙的二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ ) 更是其中的翘楚。<sup>[12]</sup>  $\text{MoS}_2$  具有层状结构, 层与层之间依赖范德华力相连, 层间距为 0.65 nm。层内原子依靠共价键相连具有三层结构, 上下层的硫原子包夹了中层的钼原子。<sup>[13]</sup> 在对单层  $\text{MoS}_2$  俯视图下原子结构呈蜂窝状。目前主流的  $\text{MoS}_2$  的制备法包括机械剥离法和化学气相沉积法 (CVD), 其中机械剥离法依赖手动剥离产量低且无法精准控制层数, 而 CVD 法可以很好的克服上述缺点且能大量制备单层  $\text{MoS}_2$ 。<sup>[14]</sup>

生长大尺寸单晶  $\text{MoS}_2$  是该材料进入产业应用所必须克服的关键难关。此前, Yang 等首先引入了熔融玻璃作为生长衬底生长出了 15 cm 的  $\text{MoS}_2$  多晶薄膜, 并通过 DFT 计算证明了钠钙玻璃中的钠 (Na) 元素具有对  $\text{MoS}_2$  生长的催化作用。<sup>[15]</sup> Zhang 等又利用三氧化钼 ( $\text{MoO}_3$ ) 粉末作为金属源前驱体在蓝宝石上生长出了 500  $\mu\text{m}$  的单晶  $\text{MoS}_2$ 。<sup>[16]</sup> Chen 等亦利用  $\text{MoO}_3$  源粉在熔融玻璃上生长出了毫米级的二硒化钼 ( $\text{MoSe}_2$ )。<sup>[17]</sup> 熔融玻璃之所以能生长出大尺寸二维材料, 一是因为玻璃的熔化过程可以消除其表面的缺陷形成原子级平坦的表面, 在这种表面上成核率被大幅抑制, 二是因为熔融玻璃中离子的热运动也可以削弱吸附原子与衬底相互作用, 进而抬高扩散速率, 促进 TMDCs 的快速生长。在生长过程中粉

末源在高温下熔化为气相在载流气的作用下运输至生长衬底，因此金属源气浓度在衬底上一般随距离呈梯度关系，这势必会导致衬底上不同区域生长的材料存在形貌或厚度差异。<sup>[18]</sup>预旋涂法、预沉积法等将金属源先均匀地散布在衬底上，然后进行 CVD 生长，则可以规避这个问题。除此之外，CVD 炉在达到生长温度前存在着漫长的升温过程，在此过程中会产生不可控和不需要的成核中心，因此导致单晶薄膜的尺寸不够大。<sup>[19, 20]</sup>

本文通过预沉积法（利用磁控溅射将金属源直接沉积在生长衬底钠钙玻璃上）并采用自搭建的磁铁滑轨将生长衬底钠钙玻璃从低温区快速推入高温区在常压下生长出了尺寸达 1 mm 的单层单晶 MoS<sub>2</sub>。这种方法可以实现快速升温以避免不可控的反应，从而实现毫米级 MoS<sub>2</sub> 单晶薄膜的生长。拉曼和荧光测试表明所生长的样品具有较好的晶体质量。相应的 MoS<sub>2</sub> 背栅场效应管器件开关比达 10<sup>5</sup>，迁移率达 4.53 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>。通过引入三氧化钨（WO<sub>3</sub>）粉末，我们进一步生长出了 WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> 异质结。Wang 等于 2017 年报道了一种基于粉末前驱体的一步异质结生长法<sup>[21]</sup>，该方法利用 MoO<sub>3</sub> 因具有更低的饱和蒸汽压会优先与 S 反应生成 MoS<sub>2</sub> 的特点，并通过在石英舟内调控 WO<sub>3</sub> 与 MoO<sub>3</sub> 粉末之间的距离以及其他影响生长的参数，使得两种金属源浓度可以先后达到生长要求从而形成异质结。但是，该方法所采用的将金属源输运至生长衬底的过程是一种点对面的输运方式，这种方式不可避免会导致生长衬底上金属源浓度的不均匀，从而影响了异质结的质量。本文利用沉积 MoO<sub>3</sub> 薄膜替代了 MoO<sub>3</sub> 粉末，生长过程中 Mo 源通过一种“面对面”的输运方式输运至衬底各处，均匀的浓度使得衬底各处均可生成异质结。

## 2 实验过程

### 2.1 沉积金属源

利用射频磁控溅射在钠钙玻璃（尺寸为 25 mm×25 mm，厚度为 2 mm）上制备 MoO<sub>3</sub> 薄膜。溅射条件为溅射前腔体真空度为 5×10<sup>-3</sup> Pa，氩气（Ar<sub>2</sub>）气流量为 80 sccm，溅射功率为 80 W，溅射 3 min。靶材选用高纯三氧化钼（MoO<sub>3</sub>）陶瓷靶（直径 100 mm）。

## 2.2 MoS<sub>2</sub> 及 MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> 的生长

如图 1 所示，用石英舟称取 3g 硫粉（S）置于距中心温区约 30 cm 处，钠钙玻璃用钼（Mo）薄做底置于石英拖板上放置于远离温区的出气口。80 min 内中心温区升温至 1100 °C 并保持 8 min，当温度达到最高温时利用磁铁和一头为有孔洞铁块的石英棒将钠钙玻璃推入高温区进行生长，载流气为氩气（Ar<sub>2</sub>），气流量为 15 至 30 sccm。生长结束后立刻掀开炉盖快速降温以避免高温破坏 MoS<sub>2</sub>。异质结的生长方式与此大致相同，不同处在于要在距硫粉约 15 cm 的下游放置 2g 三氧化钨（WO<sub>3</sub>）粉末，碘化钠（NaI）作为催化剂，载流气为 20% 混氢的氩氢混合气（Ar<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>）。

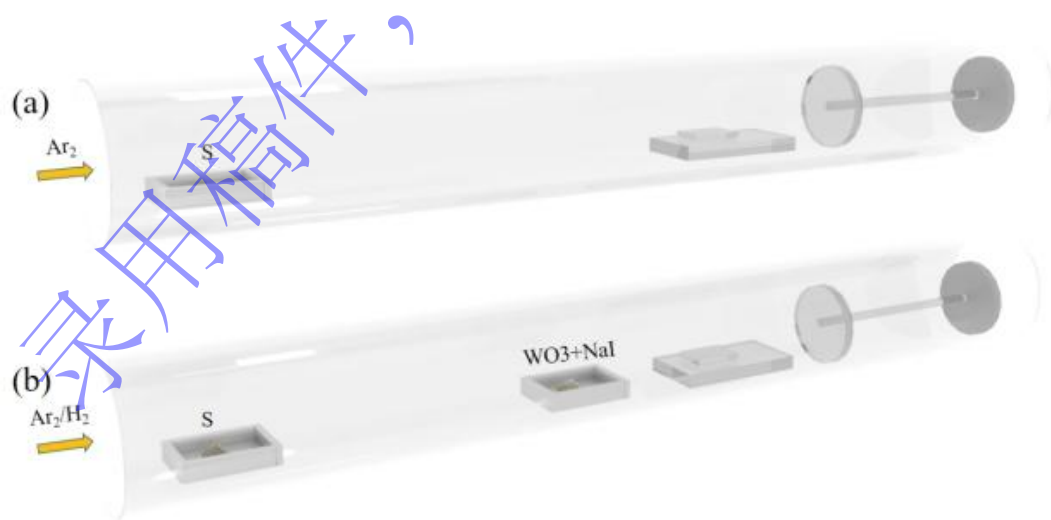


图 1 实验装置示意图（a）为生长 MoS<sub>2</sub> 的实验装置示意图；（b）为 WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> 的示意图

Fig.1. Schematic illustrations of the experimental set-up for (a) MoS<sub>2</sub> and (b)

### 2.3 MoS<sub>2</sub> 的湿法转移

对生长了 MoS<sub>2</sub> 的钠钙玻璃旋涂聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)，转速为 800 r/min，维持 30 s。随后将钠钙玻璃放置在加热台上进行 10 min 的烘烤，温度设定为 80 °C。烘烤完毕后利用金刚刀在玻璃上划出需要剥离区域的边界，PMMA 上的口子有利于液体的浸入。将玻璃反复浸入和拿出装有去离子水的玻璃皿，进行若干次后 PMMA 膜得以剥离并漂浮在水面上。此后利用 P 型掺杂表面氧化的硅衬底将 PMMA 膜捞起，在真空烤箱中进行烘干。烘干后将硅衬底放入丙酮中以溶解 PMMA。最后，硅衬底放入去离子水中清洗吹干并在 200 °C 氢气环境下退火 2 h。

### 2.4 表征与电学测试

单点拉曼/荧光测试与相应的 mapping 使用的拉曼系统的型号为 Renishaw LabRAM Invia，光斑大小为 1 μm，使用 50 倍镜在室温下进行。利用原子力显微镜 (AFM) 进行了样品厚度表征，型号为 Bruker model: Dimension ICON。原子结构由高分辨率透射电镜 (HRTEM) 进行表征，型号为 Jem-2100F Jeol。通过转移电极的方法将金电极搭至 MoS<sub>2</sub> 两端制备器件，并在室温常压下由探针台 (Sendongbao Tech., CGO-4) 进行电学测试。电流-电压 (I-V) 曲线由 Labview 程序控制的 Keithley 2636B 源表测量得出。

## 3 结果与分析

图 2 (a) 为熔融玻璃上生长 MoS<sub>2</sub> 的流程简图，图 2 (b)、(c) 分别为气流

量为 30 sccm 以及 15 sccm 时生长的  $\text{MoS}_2$ 。在管式炉升至 1100 °C 之前实验装置中放置的过量硫粉就会开始融化，生长温区环境成为富 S 环境。生长过程中，钠钙玻璃被推入生长温区后在接近  $\text{MoO}_3$  沸点的高温环境下，钠钙玻璃化为熔融状态， $\text{MoO}_3$  薄膜迅速气化并盘踞在衬底上空并与环境中的 S 开始反应。气相中的前驱体由于范德华力的作用吸附至衬底上，其中部分前驱体分子会在高温环境下吸热达到脱附的激活能重新回归至气相之中。停留在衬底上的部分前驱体分子会在衬底上扩散碰撞发生反应生成  $\text{MoS}_2$  并聚集形成成核中心。在气相和衬底表面上源源不断的 Mo 源和 S 源的供给下成核中心开始外延生长单层  $\text{MoS}_2$ 。由于熔融玻璃衬底的流动性，在衬底上生长的单晶域发生滑动拼接，正如图 2（b）红框框定区域所示。从图 2（b）中可以看到平均尺寸 500  $\mu\text{m}$  的  $\text{MoS}_2$  单晶域分布在衬底上，成核密度明显小于常规 CVD。根据经典成核理论，成核率由如下公式（1）<sup>[22]</sup> 决定：

$$N=2\pi r^* a_0 \sin \theta \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi MRT}} n_s \exp \frac{E_{des} - E_s - \Delta G^*}{KT} \quad (1)$$

N 为成核速率与成核密度有关， $r^*$ 、 $a_0$ 、 $\theta$  分别为  $\text{MoS}_2$  的临界尺寸、高度和接触角，P 为 Mo 原子的分压， $N_A$  为阿伏伽德罗常数，M 为  $\text{MoS}_2$  的分子量，R 为气体常量， $E_{des}$  为分子脱附需要的能量， $E_s$  为表面扩散的活化能，K 为玻尔兹曼常数， $\Delta G^*$  为成核势垒。在高温环境下 N 由（1）式中的指数项主导，成核率受生长温度和成核势垒的控制。<sup>[23]</sup> 本文的生长方法成核率远低于普通方法，这主要得益于熔融玻璃原子级平坦的表面。这种衬底由于几乎没有活性位点从而大大抬高了成核势垒，进而强有力地抑制了  $\text{MoS}_2$  的成核。在低成核速率影响下，表面扩散的分子难以被缺陷捕获，扩散距离大大增加，这进一步促进了  $\text{MoS}_2$  的快速生长。除此以外，钠钙玻璃中的 Na 元素也可以降低气相的反应能垒从而进一步促



进  $\text{MoS}_2$  的生长。由于 Mo 源在生长最开始就盘踞在衬底上方，Mo 源浓度很大程度上受气流量的控制，更快的气流量可以更快的吹散衬底上方的 Mo 蒸气。图 2 (b) 中的  $\text{MoS}_2$  样品的尺寸为  $500\ \mu\text{m}$ ，而图 2 (c) 中达到了  $1\ \text{mm}$ ，这是由于后者的气流量 ( $15\ \text{sccm}$ ) 相较于前者 ( $30\ \text{sccm}$ ) 更低，因此后者生长衬底上方盘踞的 Mo 源更充分，所生长的  $\text{MoS}_2$  尺寸更大。生长的样品都具有凹边三角形的形貌，这是在富 S 环境下生长导致的。<sup>[24]</sup>

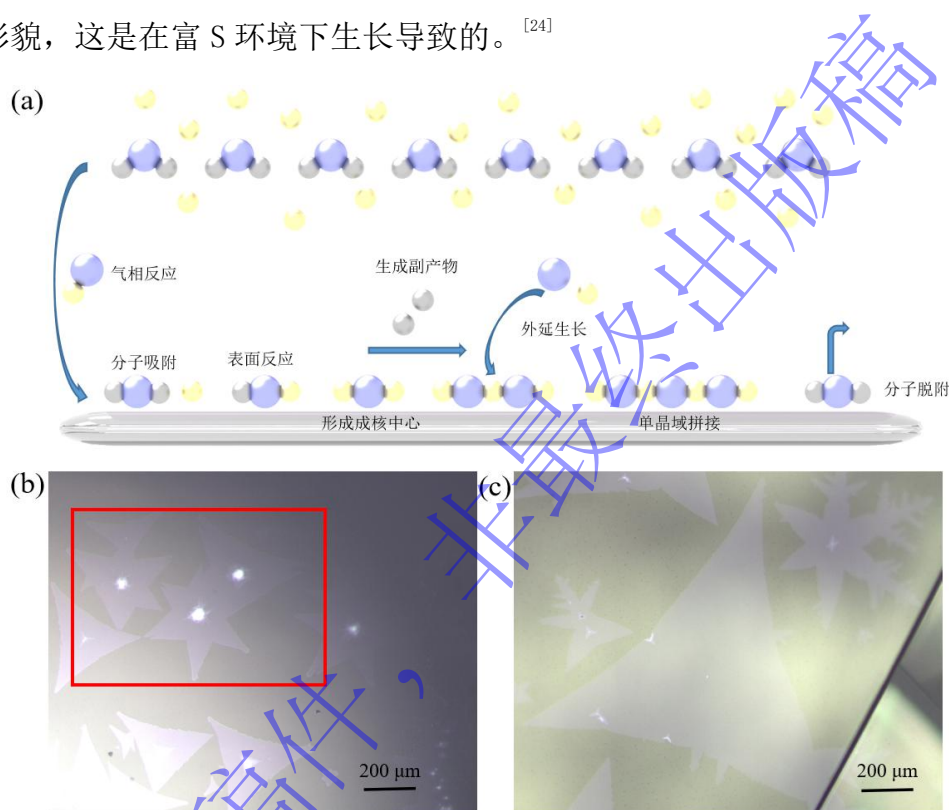


图 2 CVD 生长的示意图以及生长在钠钙玻璃衬底上的  $\text{MoS}_2$  的光镜图 (a) 为熔融玻璃衬底上 CVD 过程的示意图 (b) 为尺寸  $500\ \mu\text{m}$  的  $\text{MoS}_2$ ; (c) 为毫米级的  $\text{MoS}_2$

Fig.2. (a) Schematic illustration of CVD reaction process and optical images of the as-grown  $\text{MoS}_2$  films on the soda-lime glass (b)  $500\ \mu\text{m}$ , (c)  $1\ \text{mm}$ .

图 3 (a) 为湿法剥离至硅衬底上的  $\text{MoS}_2$ ，相较于利用具有腐蚀性的氢氟酸

(HF) 剥离，去离子水可以对材料造成的破坏更少也更安全。内插图为进行湿法剥离的照片。从图中可以看到尽管去离子水没有腐蚀性，它依然可以较完整的剥离生长的材料，这主要是因为 PMMA/MoS<sub>2</sub> 与玻璃的亲水性存在差异，水倾向于侵入两者界面。图 3 (c) 与图 3 (d) 分别为图 3 (b) 的拉曼与荧光表征。其中，拉曼光谱在 384 cm<sup>-1</sup> 和 403 cm<sup>-1</sup> 处有两个特征峰分别对应 MoS<sub>2</sub> 的 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 与 A<sub>1g</sub> 振动模，峰间距 19 cm<sup>-1</sup> 表明生长的材料为单层 MoS<sub>2</sub>。<sup>[25]</sup> 图 3 (d) 中的荧光图谱在 1.85 eV 与 2.0 eV 处存在明显的特征峰分别对应于 MoS<sub>2</sub> 的 A 激子峰与 B 激子峰，A 激子峰明显强于 B 激子峰，这也是单层 MoS<sub>2</sub> 的明显的特征。为了进一步证明生长的材料为单层结构，本文对生长的硫化钼进行了原子力显微镜 (AFM) 表征，如图 3 (e) 所示，厚度约为 1 nm。图 3 (f) 为所生长的硫化钼的 TEM 表征，可见生长的硫化钼具有有序的六方晶格结构，(100) 面间距为 0.27 nm，(110) 面间距为 0.16 nm。内插图为所生长的 MoS<sub>2</sub> 的选区电子衍射图 (SAED)，图谱呈现了典型的六重对称性进一步证明了 MoS<sub>2</sub> 的单晶性。



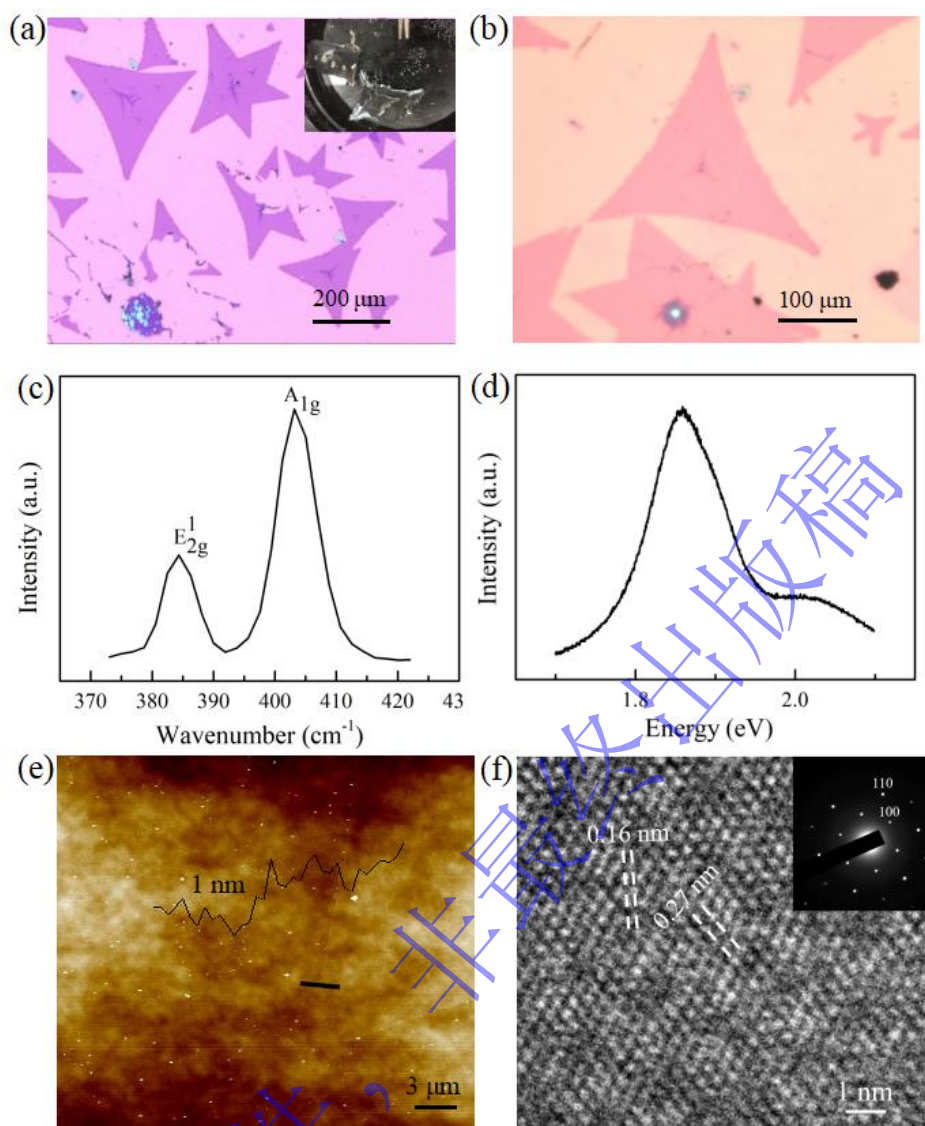


图 3 转移至硅衬底上的  $\text{MoS}_2$  及相应的拉曼荧光表征, (a)、(b) 为转移后的  $\text{MoS}_2$  的光镜图; (c), (d) 分别为 (b) 中样品的拉曼与荧光表征; (e) 所生长的  $\text{MoS}_2$  的 AFM 图像; (f) 为生长的  $\text{MoS}_2$  的 HRTEM, 内插图为相应的 SAED。

Fig.3. (a), (b) are the optical images of the as-grown  $\text{MoS}_2$  films transfered onto the Si/SiO<sub>2</sub> substrates, (c) Single-point Raman spectrum of the as-grown  $\text{MoS}_2$  films in (b), (d) Single-point PL spectrum of the as-grown  $\text{MoS}_2$  films in (b). (e) AFM image of as-grown  $\text{MoS}_2$ . (f) HRTEM of as-grown  $\text{MoS}_2$ . the inset image is the SAED pattern of as-grown  $\text{MoS}_2$ .

为了进一步表征生长的硫化钼的质量，本文对生长的  $\text{MoS}_2$  进行了对应的拉曼与荧光 mapping 测试。图 4 (b)、(c)、(d) 分别为图 4 (a) 蓝框框定区域拉曼峰  $E_{12g}^1$ 、 $A_{1g}$  以及荧光峰 1.85 eV 处的 mapping 图。从图中可知所生长的  $\text{MoS}_2$  在  $384\text{ cm}^{-1}$ 、 $403\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰以及 1.85 eV 处的荧光峰强度十分均匀，证明了所生长的材料具有高度的均匀性与同质性。除此之外，生长的材料经历了复杂的剥离过程后各个特征峰依然具有较强信号，表明所生长的单层  $\text{MoS}_2$  具有较好的结晶质量。

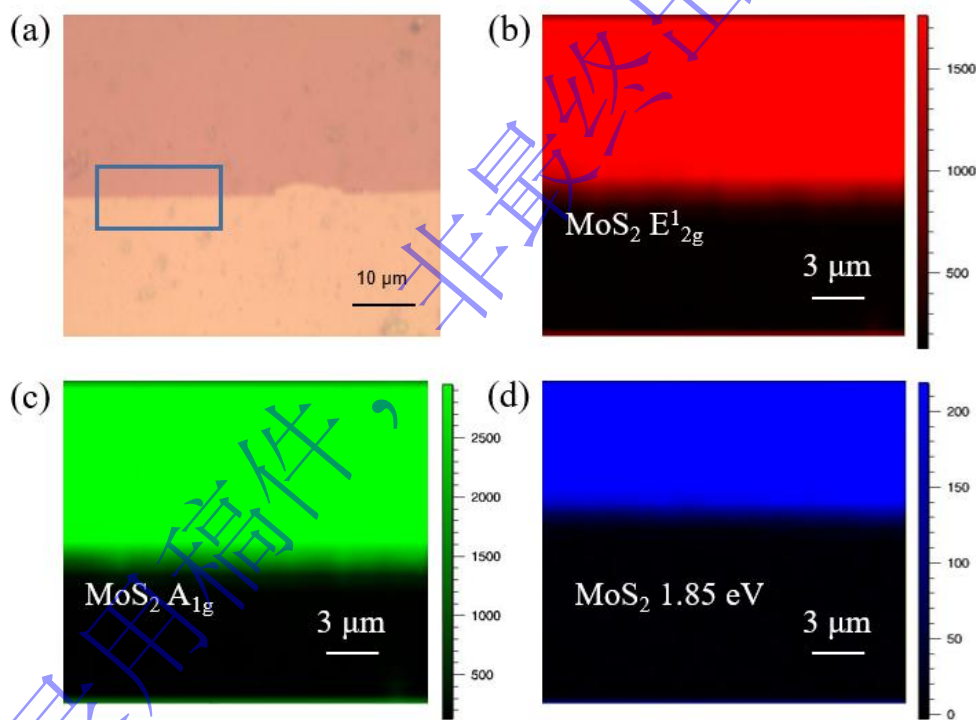


图 4 所生长的  $\text{MoS}_2$  薄膜的拉曼荧光 mapping 测试。(a)  $\text{MoS}_2$  薄膜光镜图；(a) 图中蓝框框定区域拉曼峰  $E_{12g}^1$  的 mapping 图像 (b)；拉曼峰  $A_{1g}$  的 mapping 图像 (c)；荧光峰 1.85 eV 处的 mapping 图像 (d)。

Fig.4. (a) The optical image of a selected  $\text{MoS}_2$  films, (b) Raman intensity mapping of  $E_{12g}^1$  peak ( $384\text{ cm}^{-1}$ ), (c) Raman intensity mapping of  $A_{1g}$  ( $403\text{ cm}^{-1}$ ), and (d) PL

intensity mapping of PL peak at 1.85 eV for the selected blue rectangle area in (a).

图 5 (a) 为 MoS<sub>2</sub> 场效应管 (FET) 的 3D 模型图, 本文利用探针将沉积在硅衬底上的金电极转移至 MoS<sub>2</sub> 上制成 FET 器件, 实物图如图 5 (a) 左上角插图所示。图 5 (b) 为器件在不同栅压下器件的输出曲线, 图 5 (c)、(d) 分别为器件 1V 与 2V 偏压下的线性和指数坐标的转移曲线。转移曲线表现出典型的 n 型特性, 开关比达到 10<sup>5</sup>, 2V 时迁移率达到 4.53 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, 迁移率由如下公式:

$$\mu = C_g V_{ds} \frac{W}{L} \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{ds}} \quad (2)$$

计算得出, C<sub>g</sub> 是每平方单位的栅极电容, L 和 W 分别是沟道的长度和宽度。器件具有良好的电学特性, 进一步证明了熔融玻璃上生长的 MoS<sub>2</sub> 具有较好的质量。表一对使用不同的生长方法、生长衬底以及温度所得的 MoS<sub>2</sub> 的尺寸、开关比以及迁移率进行了比较。可见本文介绍的生长方法所得的单晶 MoS<sub>2</sub> 尺寸远大于普通方法, 但电学性能方面不占优势。这主要是因为 MoS<sub>2</sub> 在快速生长过程中来不及修复自身缺陷。除此以外, 由于采用了转移金电极的制备方法无法对器件做进一步的接触电阻和器件 L/W 参数有关的优化。

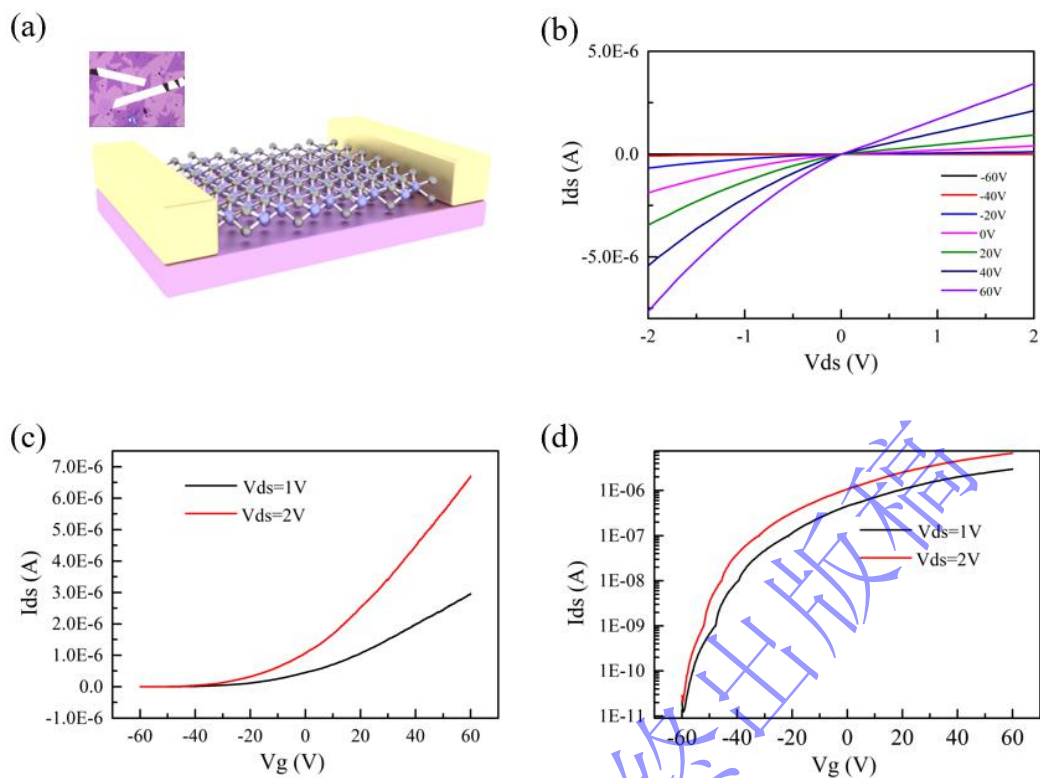


图5 MoS<sub>2</sub> 场效应管器件及电学测试。(a) MoS<sub>2</sub> 场效应管的 3D 模型以及真实器件的光镜图；(b) MoS<sub>2</sub> 场效应管的输出曲线；(c) MoS<sub>2</sub> 场效应管的线性转移曲线；(d) MoS<sub>2</sub> 场效应管的指数转移曲线；

Fig.5. (a) Schematic of MoS<sub>2</sub> FET and a typical optical image of the devices, (b) Output curves ( $I_{ds}$ - $V_{ds}$ ) of a typical MoS<sub>2</sub> FET device at various back-gate voltages from -60 V to 60 V, (c) Liner transfer curves and (d) semilog transfer curves of the same MoS<sub>2</sub> FET device under two different drain bias voltages (1 V and 2 V).

表一 不同 CVD 法生长的 MoS<sub>2</sub> 的各项性能对比

Table 1 MoS<sub>2</sub> FET performance of different kinds of CVD

生长方法	温度	生长衬底	单晶尺寸	迁移率	开关比
	℃		$\mu m$	$cm^2 V^{-1} s^{-1}$	
预沉积 CVD <sup>本文</sup>	1100	钠钙玻璃	1000	4.5	$10^5$
普通 CVD <sup>[16]</sup>	800	钠钙玻璃	50	24	$10^8$
预沉积 CVD <sup>[26]</sup>	750	蓝宝石	25		\
MOCVD <sup>[22]</sup>	320	氧化硅	120	68	$>10^5$

本文进一步尝试了基于熔融玻璃和快速升温方法的异质结生长,如图 6 所示。图 6 (a) 为生长在玻璃上的 WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> 异质结的光镜图,生长的异质结具有尖锐的形貌以及清晰的分界,出于促进 WO<sub>3</sub> 反应的目的我们在生长中引入了氢气,外边沿的锯齿状是氢气侵蚀的结果。图 6 (b) 为异质结的拉曼表征,内部与外边延的特征峰分别对应 MoS<sub>2</sub> 与 WS<sub>2</sub>。拉曼光谱中没有其他的特征峰,说明材料没有或存在极少的合金化成分。我们的生长方法由于采用了较高的生长温度以及碘化钠较低的熔点钨源可以放置在距中心温区较远的地方,这样确保了两种金属源的生长过程在时间上不重叠从而避免了合金化。图 6 (c)、(d) 分别为对应于 WS<sub>2</sub> 的 E<sub>2g</sub><sup>1</sup> 与 MoS<sub>2</sub> 的 A<sub>1g</sub> 的拉曼强度 mapping, mapping 图案与光镜对比度一致清晰的区分了两种材料,证明了异质结结构的形成。

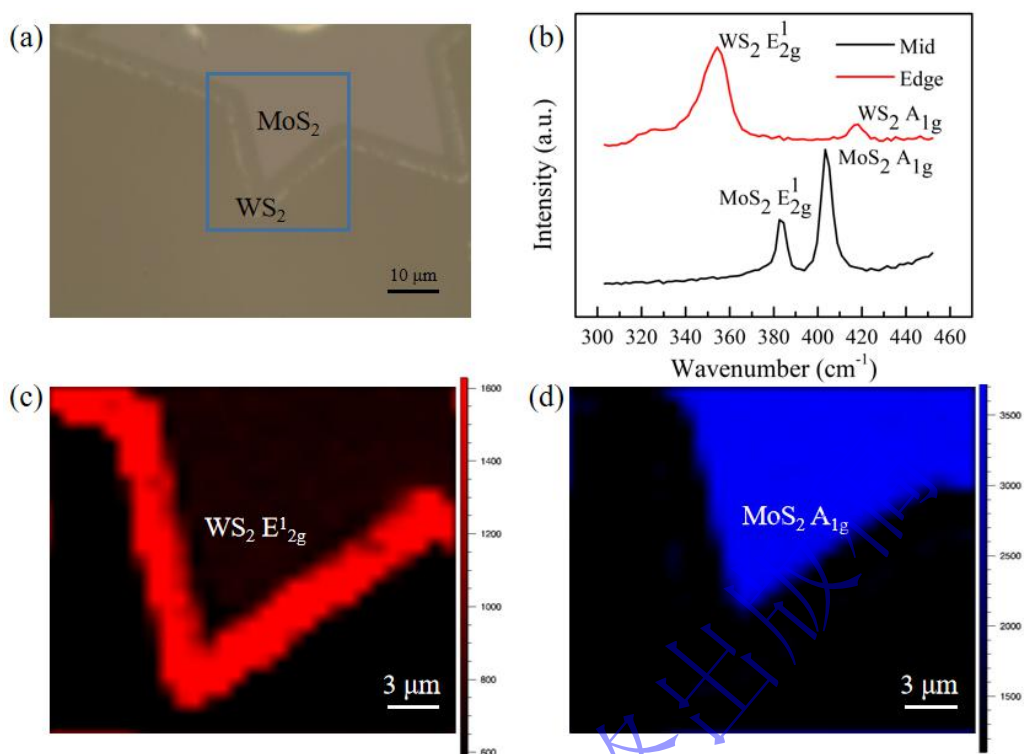


图 6 (a) 熔融玻璃上生长的  $\text{WS}_2\text{-MoS}_2$  异质结；(b)  $\text{WS}_2\text{-MoS}_2$  相应区域的拉曼表征；(c) 异质结对应于  $350\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度 mapping；(d) 异质结对应于  $403\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼强度 mapping

Fig.6. (a) the optical image of the as-grown  $\text{WS}_2\text{-MoS}_2$  heterostructures on soda-lime glass, (b) Single-point Raman spectra of the as-grown  $\text{WS}_2\text{-MoS}_2$  heterostructures, (c) Raman intensity mapping of the heterostructure region at  $350\text{ cm}^{-1}$ , (d) Raman intensity mapping of the heterostructure region at  $403\text{ cm}^{-1}$ .

## 4 结 论

本文介绍了利用磁控溅射预沉积钼源在熔融玻璃上通过快速升温的 CVD 方法并成功生长出了毫米级的单晶  $\text{MoS}_2$ ，通过引入三氧化钨粉末 ( $\text{WO}_3$ ) 进一步生长出了二硫化钨与二硫化钼的横向异质结 ( $\text{WS}_2\text{-MoS}_2$ )。预沉积钼源可以将金属源均匀地散布在衬底上，因此可以减少金属源输送过程导致的不均匀问题，而利



用磁铁滑轨将生长衬底从低温区快速推入高温区实现的快速升温 CVD 过程可以减少不必要的成核中心，从而实现毫米级的 MoS<sub>2</sub> 单晶的制备。拉曼、荧光测试表明所生长的大尺寸 MoS<sub>2</sub> 单晶具有较好的均一性，电学测试表明相应的场效应晶体管开关比可达 10<sup>5</sup>，迁移率为 4.53 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>。这种低成本高质量的材料生长方法为二维材料电子器件的大规模应用提供了一条可选择的途径。

## 参考文献

- [1] Hynek D J, Singhanian R M, Xu S, Davis B, Wang L, Yarali M, Pondick J V, Woods J M, Strandwitz N C, Cha J J 2021 *ACS Nano* **15** 410
- [2] Susarla S, Kutana A, Hachtel J A, Kochat V, Apte A, Vajtai R, Idrobo J C, Yakobson B I, Tiwary C S, Ajayan P M 2017 *Advanced Materials* **29** 1702457
- [3] Huo N, Yang Y, Li J 2017 *Journal of Semiconductors* **38** 031002
- [4] Cheng P, Tang C, Ahmed S, Qiao J, Zeng L, Tsang Y 2020 *Nanotechnology* **32** 055201
- [5] Wu Y, Lin Y-m, Bol A A, Jenkins K A, Xia F, Farmer D B, Zhu Y, Avouris P 2011 *Nature* **472** 74

- [6] Sarkar D, Xie X, Liu W, Cao W, Kang J, Gong Y, Kraemer S, Ajayan P M, Banerjee K 2015 *Nature* **526** 91
- [7] Jia S, Jin Z, Zhang J, Yuan J, Chen W, Feng W, Hu P, Ajayan P M, Lou J 2020 *Small* **16** 2002263
- [8] Akinwande D, Petrone N, Hone J 2014 *Nature Communications* **5** 5678
- [9] Chang H Y, Yang S, Lee J, Tao L, Hwang W S, Jena D, Lu N, Akinwande D 2013 *ACS Nano* **7** 5446
- [10] Lee G H, Yu Y J, Cui X, Petrone N, Lee C H, Choi M S, Lee D Y, Lee C, Yoo W J, Watanabe K, Taniguchi T, Nuckolls C, Kim P, Hone J 2013 *ACS Nano* **7** 7931
- [11] Das S, Gulotty R, Sumant A V, Roelofs A 2014 *Nano Lett* **14** 2861
- [12] Xiao X, Chen M, Zhang J, Zhang T, Zhang L, Jin Y, Wang J, Jiang K, Fan S, Li Q 2019 *ACS Applied Materials & Interfaces* **11** 11612
- [13] Dong Y F, He D W, Wang Y S, Xv H T, Gong Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 128101  
(in Chinese) [董艳芳, 何大伟, 王永生, 许海腾, 巩哲 2016 物理学报 **65** 128101]
- [14] Wang S, Wang W H, Lv J P, Ni Z H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026802 (in Chinese)  
[王铄, 王文辉, 吕俊鹏, 倪振华 2021 物理学报 **70** 026802]
- [15] Yang P, Zou X, Zhang Z, Hong M, Shi J, Chen S, Shu J, Zhao L, Jiang S, Zhou X, Huan Y, Xie C, Gao P, Chen Q, Zhang Q, Liu Z, Zhang Y 2018 *Nature Communications* **9** 979
- [16] Zhang Z, Xu X, Song J, Gao Q, Li S, Hu Q, Li X, Wu Y 2018 *Applied Physics Letters* **113** 202103

- [17] Chen J, Zhao X, Tan S J R, Xu H, Wu B, Liu B, Fu D, Fu W, Geng D, Liu Y, Liu W, Tang W, Li L, Zhou W, Sum T C, Loh K P 2017 *Journal of the American Chemical Society* **139** 1073
- [18] Tang L, Tan J, Nong H, Liu B, Cheng H-M 2021 *Accounts of Materials Research* **2** 36
- [19] Wan X, Miao X, Yao J, Wang S, Shao F, Xiao S, Zhan R, Chen K, Zeng X, Gu X, Xu J 2021 *Advanced Materials* **33** 2100260
- [20] Zhang X, Nan H, Xiao S, Wan X, Gu X, Du A, Ni Z, Ostrikov K 2019 *Nature Communications* **10** 598
- [21] Wang Z, Xie Y, Wang H, Wu R, Nan T, Zhan Y, Sun J, Jiang T, Zhao Y, Lei Y, Yang M, Wang W, Zhu Q, Ma X, Hao Y 2017 *Nanotechnology* **28** 325602
- [22] Park J-H, Lu A-Y, Shen P-C, Shin B G, Wang H, Mao N, Xu R, Jung S J, Ham D, Kern K, Han Y, Kong J 2021 *Small Methods* **5** 2000720
- [23] Wang L, Gao J F, Ding F 2014 *Acta Chimica Sinica* **72** 345(in Chinese) [王璐, 高俊峰, 丁峰 2014 化学学报 **72** 345]
- [24] Wang J, Cai X, Shi R, Wu Z, Wang W, Long G, Tang Y, Cai N, Ouyang W, Geng P, Chandrashekar B N, Amini A, Wang N, Cheng C 2018 *ACS Nano* **12** 635
- [25] Yang P, Zhang S, Pan S, Tang B, Liang Y, Zhao X, Zhang Z, Shi J, Huan Y, Shi Y, Pennycook S J, Ren Z, Zhang G, Chen Q, Zou X, Liu Z, Zhang Y 2020 *ACS Nano* **14** 5036
- [26] Withanage S S, Khondaker S I 2019 *MRS Advances* **4** 587

# Growth of millimeter-level $\text{MoS}_2$ monolayers and $\text{WS}_2$ - $\text{MoS}_2$ heterojunctions by pre-deposit CVD method based on molten glass

Fei Xiang<sup>1)</sup> Zhang Xiu-Mei<sup>2)</sup> Fu Quan-Gui<sup>1)</sup> Cai Zheng-Yang<sup>1)</sup> Nan Hai-Yan<sup>1)</sup> Gu  
Xiao-Feng<sup>1)</sup> Xiao Shao-Qing<sup>1)</sup><sup>†</sup>

1) (Department of Electronic Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China )

2) (Department of optoelectronic information science and engineering, School of Science , Jiangnan  
University, Wuxi 214122, China)

## Abstract

Molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), as a kind of 2D materials with novel physical properties and excellent electrical performances, has great application potential in the field of electronic devices. Efficient and controllable growth of large-size single crystal  $\text{MoS}_2$  is a major difficulty that must be overcome towards scalable production. Chemical vapor deposition (CVD) is considered as the most promising means for industrial production of 2D materials. Herein, we report the growth of high-quality and millimeter-level single crystal  $\text{MoS}_2$  monolayer on molten glass by pre-deposited CVD method in which  $\text{MoO}_3$  films deposited on the molten glass is used as Mo precursor instead of  $\text{MoO}_3$  powder. In addition, by introducing  $\text{WO}_3$  powder into such CVD system,  $\text{MoS}_2$ - $\text{WS}_2$  lateral heterojunctions can also be obtained. Raman and PL

measurements indicate that the as-grown MoS<sub>2</sub> monolayer samples possess high quality. Back-gate FETs were fabricated on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by using transferring electrode methods to investigate the electrical properties of the as-grown MoS<sub>2</sub> crystals. At room temperature and atmosphere pressure, the on-off ratio can reach 10<sup>5</sup> and the carrier mobility can reach 4.53 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. The low-cost and high-quality large-size material growth method pave a way for scalable production of such 2D material based electronic devices.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>, Molten glass, CVD, Heterojunction

†Corresponding author. E-mail: xiaosq@jiangnan.edu.cn

\* Project supported by the National Nature Science Foundation (Grant No. 62074070, 62104084 and 11704159), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (Grant Nos. BK20170167), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. JUSRP221015).